

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—138706

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 10/00  
4/02  
4/64

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

7823—4 J  
7445—4 J  
7445—4 J

⑭ 公開 昭和58年(1983) 8 月17日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 15 頁)

⑮ オレフィンの重合法

⑯ 特 願 昭57—19679

⑰ 出 願 昭57(1982) 2 月12日

⑱ 発 明 者 木岡護  
大竹市御園一丁目3番6号

⑲ 発 明 者 柏典夫

岩国市海土路町二丁目55番18号

⑳ 発 明 者 牛田善久

大竹市御園一丁目3番5号

㉑ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社  
東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

㉒ 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

オレフィンの重合法

2. 特許請求の範囲

(1) (a) マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与体を必須成分とする高活性チタン触媒成分であつて、該電子供与体が、(a)多価カルボン酸、多価ヒドロキシ化合物及びヒドロキシ基置換カルボン酸からなる群より選ばれた多官能性化合物のエステル、(b)  $\text{RCOOR}'$  基のヒドロカルビル基  $\text{R}$ 、 $\text{R}'$  の少なくとも1個が分岐鎖状又は環含有鎖状の基であるモノカルボン酸エステル及び(c)炭酸エステルからなる群より選ばれたエステルであるチタン触媒成分、

(2) 有機アルミニウム化合物触媒成分及び

Cl 一般式



(式中、 $\text{R}^1$  は炭化水素基、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  は水素又は炭化水素基であつて、 $\text{R}^2$  と  $\text{R}^4$  及び  $\text{R}^3$  と  $\text{R}^5$  のそれぞれ少なくとも一方は炭化水素基であり、 $\text{R}^2$  と  $\text{R}^4$  又は  $\text{R}^3$  と  $\text{R}^5$  は互いに連結して環を形成していてもよい。MはN又はOである)なる骨格を有する複素環化合物又は一般式



( $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  は、炭化水素基であり、少なくとも一方は、3級アルキル基又はオルソアルキル基置換アリール基である)で示されるケトンから形成される触媒の存在下にオレフィンを重合もしくは共重合することを特徴とする

るオレフィンの重合方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、オレフィンの重合（以下、オレフィンの共重合をも包含して用いることがある）によつて、オレフィン重合体（以下、オレフィン共重合体を包含して用いることがある）を製造する方法に関する。とくに、炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンの重合に適用した場合、高立体規則性重合体を高収率で得ることのできるオレフィン重合体の製造方法に関する。

マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分とする固体触媒成分の製造方法についてはすでに多くの提案があり、該固体触媒成分を炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンの重合に利用するとき、高立体規則性重合体を高い触媒活性で得ることが可能であることも知られている。しかしながらその多くは、さらに活性や重合体の立

を用いてオレフィンの重合を行う方法が開示されている。しかしながらここに具体的に開示されている触媒系においては、触媒活性と立体規則性の両面から総合的に判断した場合に、未だ充分に満足すべき結果を得ているとは言い難く、とくに工業的に利用されうる分子量域での立体規則性指数は充分であるとは言えない。

本発明者らは、この提案において障害ルイス塩基として特定のものを選択するとともに、この提案に具体的に記載のない特定の電子供与体を含むチタン触媒成分を使用することにより、著しい触媒性能の改善が得られることを見出し、本発明を完成するに至つた。

したがつて本発明の目的とするところは、触媒活性の持続性が優れ、単位触媒当りの重合活性や立体規則性重合能の一層優れたオレフィンの重合方法を提供するにある。本発明の他の目的ならび

体規則性などにおいて一層の改良が望まれている。

例えば重合後の後処理操作を施さず高品質のオレフィン重合体を得るためには、立体規則性重合体の生成比率が非常に高く、しかも遷移金属当りの重合体収率が充分に大きくなくてはならない。従来諸提案の技術は、目的とする重合体の種類によつては、上記観点において初成の水準にあると言えるものもあるが、成形後の発熱に係わる重合体中の残存ハロゲン含有量の点から見れば、十分な性能を有していると言えるものは数少ない。しかもその多くは、メルトインデックスの大きい重合体を製造するときには、収率や立体規則性などの少なからざる低下をひき起こすという欠点を有している。

例えば特開昭55-127408号によれば、有機金属化合物と、担持されたチタン化合物と、少なくとも一種の障害ルイス塩基とからなる触媒

に効果は以下の記載により一層明らかとなろう。

本発明によれば、

(A) マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与体を必須成分とする高活性チタン触媒成分であつて、該電子供与体が、(a)多価カルボン酸、多価ヒドロキシ化合物及びヒドロキシ基置換カルボン酸からなる群より選ばれる多官能性化合物のエステル、(b)  $\text{RCOOR}'$  基のヒドロカルビル基  $\text{R}$ 、 $\text{R}'$  の少なくとも1個が分岐鎖状又は環含有鎖状の基であるモノカルボン酸エステル及び(c)炭酸エステルからなる群より選ばれるエステルであるチタン触媒成分、

(B) 有機アルミニウム化合物触媒成分及び

(C) 一般式



(式中、 $R^1$  は炭化水素基、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  は水素又は炭化水素基であつて、 $R^2$  と  $R^3$  及び  $R^4$  と  $R^5$  のそれぞれ少なくとも一方は炭化水素基であり、 $R^2$  と  $R^6$  又は  $R^3$  と  $R^5$  は互いに連結して環を形成していてもよい。M は N、又は O である) なる骨格を有する複素環化合物又は一般式



( $R^2$ 、 $R^3$  は、炭化水素基であり、少なくとも一方は、3級アルキル基又はオルソアルキル基置換アリアル基である) で示されるケトンから形成される触媒の存在下にオレフィンを重合もしくは共重合することを特徴とするオレフィンの重合方法が提供される。

本発明で用いるチタン触媒成分(A)は、マグネシウム、チタン、ハロゲン及び後記する特定の

化合物、アルミニウム化合物、ポリオレフィン等を含有していてもよい。

このようなチタン触媒成分(A)は、例えばマグネシウム化合物(もしくはマグネシウム金属)、電子供与体及びチタン化合物の相互接触によつて得られるか、場合によつては、他の反応試料、例えばケイ素、リン、アルミニウムなどの化合物を使用することができる。

かかるチタン触媒成分(A)を製造する方法としては、例えば、特開昭50-108388号、同50-126590号、同51-20297号、同51-28189号、同51-64586号、同51-92885号、同51-136625号、同52-87489号、同52-100596号、同52-147688号、同52-104593号、同53-2580号、同53-40093号、同53-43094号、同55-135102号、

電子供与体を必須成分とする高活性触媒成分である。このチタン触媒成分(A)は市販のヘロゲン化マグネシウムに比し、結晶性の低いヘロゲン化マグネシウムを含み、通常、その比表面積が約3 m<sup>2</sup>/g以上、好適には約40ないし約1000 m<sup>2</sup>/g、より好ましくは約80ないし約800 m<sup>2</sup>/g程度あつて、窒素におけるヘキサゲン洗淨によつて実質的にその組成が変ることがない。該チタン触媒成分(A)において、ハロゲン/チタン(原子比)が約5ないし約200、とくには約5ないし約100、後記電子供与体/チタン(モル比)が約0.1ないし約10とくに約0.2ないし約6、マグネシウム/チタン(原子比)が約2ないし約100とくには約4ないし約50程度のものが好ましい。該成分(A)はまた、他の電子供与体、金属、元素、官能基などを含んでいてもよい。また有機又は無機の希釈剤、例えばケイ素化

同56-135103号、同56-811号、同56-11908号、同56-18606号などに開示された方法に準じて製造することができる。

これらチタン触媒成分(A)の製造方法の教例について、以下に簡単に述べる。

(1) マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体の錯化合物を、電子供与体、粉砕助剤等の存在下又は不存在下、粉砕し又は粉砕することなく、電子供与体及び/又は有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物のような反応助剤で予備処理し、又は予備処理せずに得た固体と反応条件下に液相をなすチタン化合物と反応させる。但し、上記電子供与体を少なくとも一回は使用する。

(2) 還元能を有しないマグネシウム化合物の液状物と、液状チタン化合物を電子供与体の存在下で反応させて固体状のチタン複合体を析出させ

る。

- (3) (2)で得られるものに、チタン化合物を反応させる。
- (4) (1)や(2)で得られるものに電子供与体及びチタン化合物を反応させる。
- (5) マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体の錯化合物を、電子供与体、発酵助剤等の存在下又は不存在下、及びチタン化合物の存在下に発酵し、電子供与体及び／又は有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物のような反応助剤で予備処理し、又は予備処理せずに得た固体をハロゲン又はハロゲン化合物又は芳香族炭化水素で処理する。但し、上記電子供与体を少なくとも一回は使用する。
- (6) 前記(1)～(4)で得られる化合物をハロゲン又はハロゲン化合物又は芳香族炭化水素で処理する。これらの調製法の中では、触媒調製において、

の炭化水素基であり、好ましくはその少なくとも一方は置換又は非置換の炭化水素基である。又  $R^1$  と  $R^2$  は互いに連結されていてもよい。ここに置換の炭化水素基としては、N、O、Sなどの異原子を含むもので、例えば  $C-O-C$ 、 $COOR$ 、 $COOH$ 、 $OH$ 、 $SO_3H$ 、 $-C-N-C-$ 、 $NH_2$  などの基を有するものである。) で表わされる骨格を有するものが例示できる。

この中でとくに好ましいのは、 $R^1$ 、 $R^2$  の少なくとも一つが炭素数が2以上のアルキル基であるジカルボン酸のジエステルである。

多価カルボン酸エステルとして好ましいものの具体例としては、コハク酸ジエテル、コハク酸ジブテル、メチルコハク酸ジエテル、 $\alpha$ -メチルグルタル酸ジイソブテル、マロン酸ジブテルメチルマロン酸ジエテル、エチルマロン酸ジエテル、イソプロピルマロン酸ジエテル、フタルマロン酸ジ

液状のハロゲン化チタンを使用したものあるいはチタン化合物使用後、あるいは使用の際にハロゲン化炭化水素を使用したものが好ましい。

本発明の高活性チタン触媒成分(A)の構成成分となることのできる電子供与体の一つは、多価カルボン酸、多価アルコール及びヒドロキシ基置換カルボン酸からなる群より選ばれる多官能性化合物のエステル(4)である。これら多官能性化合物のエステルとして好適なものは、



(ここに  $R^1$  は置換又は非置換の炭化水素基、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  は水素又は置換又は非置換の炭化水素基、 $R^5$ 、 $R^6$  は、水素あるいは置換又は非置換

エチル、フェニルマロン酸ジエテル、ジエチルマロン酸ジエテル、アリルマロン酸ジエテルジブイソブテルマロン酸ジエテル、ジノルマルブテルマロン酸ジエテルマレイン酸ジメチルマレイン酸モノオクチル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ジブテル、ブテルマレイン酸ジブテル、ブテルマレイン酸ジエテル、 $\beta$ -メチルグルタル酸ジイソプロピル、エチルコハク酸ジアルリル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸ジエテル、イタコン酸ジブテル、シトラコン酸ジオクチル、シトラコン酸ジメチルなどの脂肪族ポリカルボン酸エステル、1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジエテル、1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジイソブテル、テトラヒドロフタル酸ジエテル、ナジック酸ジエテルのような脂環族ポリカルボン酸エステル、フタル酸モノエテル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエテル、フタル酸モノイソブ

ナル、フタル酸モノノルマルブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸エチルイソブチル、フタル酸エチルノルマルブチル、フタル酸ジノープロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジノープチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジノープチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジノ-オクタチル、フタル酸ジネオペンチル、フタル酸ジデシル、フタル酸ベンジルブチル、フタル酸ジフェニル、ナフタリンジカルボン酸ジエチル、ナフタリンジカルボン酸ジブチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸ジブチルなどの芳香族ポリカルボン酸エステル、3, 4-フランジカルボン酸などの異環系ポリカルボン酸エステルなどを挙げることができる。

また多価ヒドロキシ化合物エステルとして好ましいものの具体例としては、1, 2-ジアセトキシベンゼン、1-メチル-2, 3-ジアセトキシ

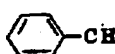
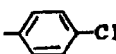
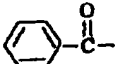
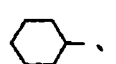
ベンゼン、2, 3-ジアセトキシナフタリン、エチレングリコールジビバレート、ブタンジオールジビバレートなどを挙げることができる。

ヒドロキシ置換カルボン酸のエステルの例としては、ベンゾイルエチルサリチレート、アセチルイソブチルサリチレート、アセチルメチルサリチレートなどを例示することができる。

ナタン触媒成分中に担持させることのできる多価カルボン酸エステルの他の例としては、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジノープチル、セバシン酸ジノ-オクタチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどの長鎖ジカルボン酸のエステルをあげることができる。

これら多官能性エステルの中で好ましいのは、前述した一般式の骨格を有するものであり、さらに好ましくはフタル酸、マレイン酸、置換マロン

酸などと炭素数2以上のアルコールとのエステルであり、とくに好ましくは、フタル酸と炭素数2以上のアルコールとのジエステルである。

ナタン触媒成分に担持させることのできる他の電子供与体成分は、 $\text{RCOOR}'$  ( $\text{R}$ ,  $\text{R}'$  は置換基を有してよいヒドロカルビル基であつて、少なくともいずれかが分岐鎖状(脂環状を含む)又は環含有鎖状の基である)で示されるモノカルボン酸エステルである。例えば $\text{R}$ 及び/又は $\text{R}'$ として、 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、- $\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3$ -- $\text{CH}_2-$ 、-、-、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 、などの

基であつてよい。 $\text{R}$ 又は $\text{R}'$ のいずれか一方が上記の如き基であれば、他方は上記の基であつてもよく、あるいは他の基、例えば直鎖状、環状の基

であつてもよい。

具体的には、ジメチル酢酸、トリメチル酢酸、 $\alpha$ -メチル酪酸、 $\beta$ -メチル酪酸、メタクリル酸、ベンゾイル酢酸等の各種モノエステル、イソプロパノール、イソブチルアルコール、1-tert-ブチルアルコール、などのアルコールの各種モノカルボン酸エステルを例示することができる。

電子供与体としてはまた炭酸エステル(C)を選択することができる。具体的には、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、フェニルエチルカーボネート、ジフェニルカーボネートなどを例示できる。

これらの電子供与体を担持させるに際し、必ずしも出発原料としてこれらを使用する必要はなく、ナタン触媒成分の調製の過程でこれらに変化せしめうる化合物を用いて該調製の段階でこれら化合物に変換せしめてもよい。

チタン触媒成分中には、他の電子供与体を共存させてもよいが、あまり多量に共存させると悪影響を及ぼすので少量に抑えるべきである。

本発明において、前記(A)固体チタン触媒成分の調製に用いられるマグネシウム化合物は還元能を有する又は有しないマグネシウム化合物である。前者の例としてマグネシウム・炭素結合やマグネシウム・水素結合を有するマグネシウム化合物、例えばジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウム、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ブチルマグネシウムハイドライドなどがあげられる。こ

チルフエノキシマグネシウムのようなアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムのようなマグネシウムのカルボン酸塩などを例示することができる。また、これら還元能を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元能を有するマグネシウム化合物から誘導したものあるいは、触媒成分の調製時に誘導したものであつてもよい。例えば還元能を有するマグネシウム化合物とポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコール等の化合物と接触させる事により還元能を有しないマグネシウム化合物に変化せしめる方法が挙げられる。また、該マグネシウム化合物は他の金属との錯化合物、複化合物あるいは他の金属化合物との混合物であつてもよい。さらにこれらの化合物の2種以上の混合物であつてもよい。これらの中で好ましいマグ

ネシウム化合物は、例えば有機アルミニウム等との錯化合物の形で用いる事もでき、又、液状状態であつても固体状態であつてもよい。一方、還元能を有しないマグネシウム化合物としては塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、炭化マグネシウム、弗化マグネシウムのようなハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムのようなアルコキシマグネシウムハライド；フエノキシ塩化マグネシウム、メチルフエノキシ塩化マグネシウムのようなアリロキシマグネシウムハライド；エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、ノ－オクトキシマグネシウム、2－エチルヘキソキシマグネシウムのようなアルコキシマグネシウム；フエノキシマグネシウム、ジメ

ネシウム化合物は還元能を有しない化合物であり、特に好ましくはハロゲン含有マグネシウム化合物、とりわけ塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムである。

本発明において、固体チタン触媒成分(A)の調製に用いられるチタン化合物としては種々あるが、通常 $Ti(OR)_4 \cdot X_{4-g}$  (Rは炭化水素基、Xはハロゲン、 $0 \leq g \leq 4$ )で示される4価のチタン化合物が好適である。より具体的には、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $TiI_4$ などのテトラハロゲン化チタン； $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Br$ 、 $Ti(Oiso-C_4H_9)_3Br$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br$ などのジハロゲン化アルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、

$Ti(On-C_6H_5)_2Cl$ 、 $Ti(OC_6H_5)_2Br$  などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン；

$Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(On-C_6H_5)_4$  などのテトラアルコキシチタンなどを例示することができる。これらの中で好ましいものはハロゲン含有チタン化合物、とくにテトラハロゲン化チタンであり、とくに好ましいのは四塩化チタンである。これらチタン化合物は単独で用いてもよい、混合物の形で用いてもよい。あるいは炭化水素やハロゲン炭化水素などに希釈して用いてもよい。

チタン触媒成分(A)の調製において、チタン化合物、マグネシウム化合物及び担持すべき電子供与体、さらに必要に応じて使用されるところの電子供与体、例えばアルコール、フェノール、モノカルボン酸エステルなど、ケイ素化合物、アルミニウム化合物などの使用量は、調製方法によって異なり一概に規定できないが、例えばマグネ

シウム化合物1モル当り担持すべき電子供与体0.05ないし5モル、チタン化合物0.05ないし500モル程度の割合とすることができる。

本発明においては、以上の如きチタン触媒成分(A)と、有機アルミニウム化合物触媒成分(B)及び後記する(C)成分の組合せ触媒を用いてオレフィンの重合又は共重合を行う。

上記(B)成分としては、(1)少なくとも分子内に1個のAl-炭素結合を有する有機アルミニウム化合物、例えば一般式



(ここで $R^1$ および $R^2$ は炭素原子、通常1ないし15個、好ましくは1ないし4個を含む炭化水素基で互いに同一でも異なってもよい。Xはハロゲン、 $m$ は $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $p$ は $0 \leq p < 3$ 、 $q$ は $0 \leq q < 3$ の数であつて、しかも $m+n+p+q=3$ である)で表わされる有機アルミニ

ウム化合物、(2) 一般式



(ここで $M^1$ はLi、Na、Kであり、 $R^2$ は前記と同じ)で表わされる第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物などを挙げることができる。

前記の(1)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のものを例示できる。一般式



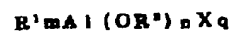
(ここで $R^1$ および $R^2$ は前記と同じ。 $m$ は好ましくは $1.5 \leq m \leq 3$ の数である。)、一般式



(ここで $R^1$ は前記と同じ。Xはハロゲン、 $m$ は好ましくは $0 < m < 3$ である。)、一般式



(ここで $R^1$ は前記と同じ。 $m$ は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。)、一般式



(ここで $R^1$ および $R^2$ は前記と同じ。Xはハロゲン、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ で、 $m+n+q=3$ である)で表わされるものなどを例示できる。

(1)に属するアルミニウム化合物において、より具体的にはトリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどをトリアルキルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムのようなトリアルケニルアルミニウム、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシドのほかに、 $R^1Li_2Al(OR^2)_2$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムク

ロリド、ジエチルアルミニウムブロミドのようなジアルキルアルミニウムハライド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドのようなアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのようなアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミド

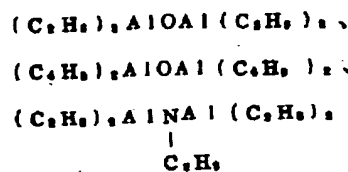


(式中、 $R^1$  は炭化水素基、好ましくは置換又は非置換のアルキレン基であり、好ましくは該アルキレン基は炭素数3又は4のアルキレン基である。置換アルキレン基である場合、該置換基は、例えば炭化水素基、例えばアルキル基、アシルオキシ基、アルコキシ基などである。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  は水素又は置換基を有してよい炭化水素基であつて、 $R^1$  と  $R^2$  の少なくともいずれか一方、及び  $R^3$  と  $R^4$  の少なくともいずれか一方が炭化水素基であり、 $R^1$  と  $R^2$  又は  $R^3$  と  $R^4$  は互いに連結して環、例えば炭素環や複素環を形成していてもよい。好ましくは  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  の全てが炭化水素基である。また  $R^1$  と  $R^2$  及び又は  $R^3$  と  $R^4$  の一方が水素である場

などの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムである。

前記(II)に属する化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_3$ 、 $LiAl(C_2H_5)_2$ 、などを例示できる。

また(II)に類似する化合物として酸素原子や窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物であつてもよい。このような化合物として、例えば

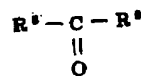


などを例示できる。

これらの中では、とくにトリアルキルアルミニウムや上記した2以上のアルミニウムが結合したアルキルアルミニウムの使用が好ましい。

前記(C)成分は、一般式

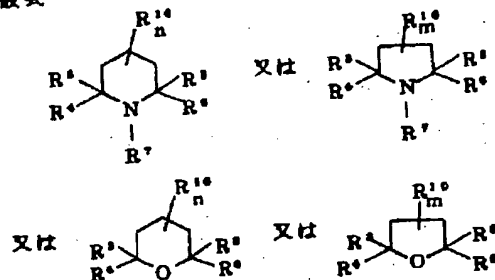
合には、他方は2級又は3級の炭化水素基であることが望ましい。 $M$ は $N$ 又は $O$ である)なる骨格を有する複素環化合物又は一般式



( $R^5$ 、 $R^6$  は炭化水素基であり、その少なくとも一方は3級アルキル基又はオルソアルキル基置換アリール基である)で示されるケトンである。

具体的には、例えば前記複素環化合物として一

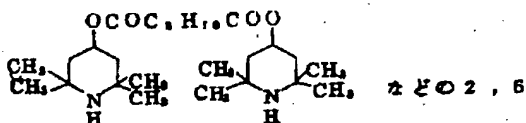
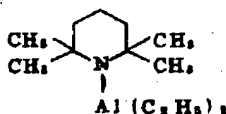
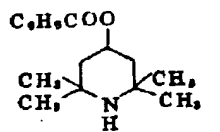
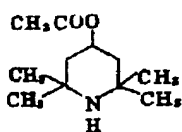
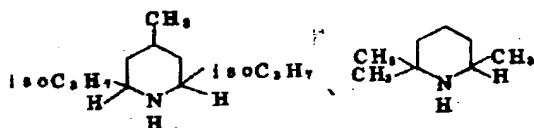
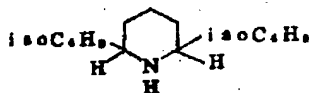
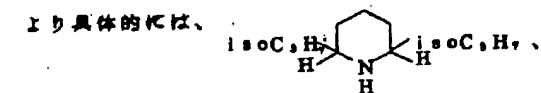
般式



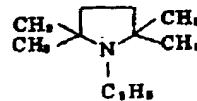
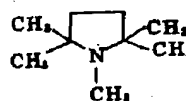
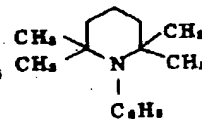
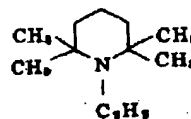
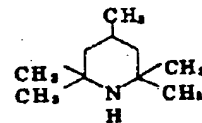
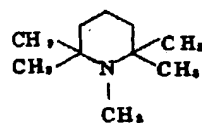
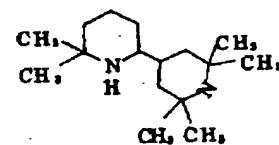
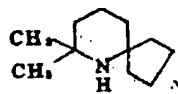
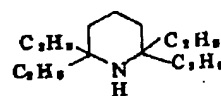
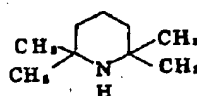
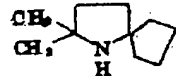
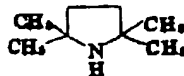
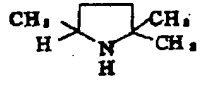
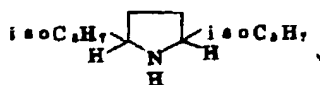


(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  は前記と同じ、 $R^5$  は水素又は炭化水素基、金属、アルキル金属、などの置換基、 $R^6$  は水素、炭化水素基、例えばアルキル基、アシルオキシ基、アルコキシ基など  $0 \leq n \leq 3$ 、 $0 \leq m \leq 2$  であり、 $n$  個又は  $m$  個の  $R^6$  は同一でも異なるものであつてもよい。) なる骨格を有する化合物を例示することができる。

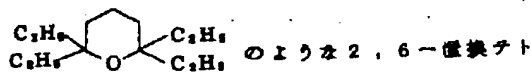
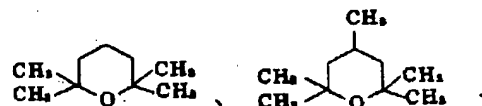
より具体的には、



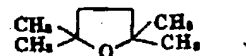
一置換ピペリジン類、



などの 2, 5-置換ピロリジン類、



ラヒドロピラン、



のような 2, 5-置換テトラヒドロフランなどを例示することができる。

また (C) 成分として使用できるケトンとしては、例えばジ-tert-ブチルケトン、オルソトリル

1-ブチルケトン、メチル-2,6-ジ tert-ブチルフェニルケトン、ジオルソトリルケトンなどを例示することができる。

これらの中では、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、2,6-ジイソプロピルピペリジン、2,2,5,5-テトラメチルピロリジン、2,5-ジイソプロピルピロリジンなどの骨格を有する化合物が好ましく、とりわけ2,2,6,6-テトラメチルピペリジンが好ましい。

重合に用いるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクタンなどであり、これらは単独重合のみならずランダム共重合やブロック共重合を行うことができる。共重合に際しては、共役ジエンや非共役ジエンのような多不飽和化合物を共重合成分に選ぶことができる。

重合は、液相、気相の何れの相においても行う

意の二者のみを自由に選択して接触させても良いし、又各成分の一部を二者ないしは三者接触させてもよい。又更に重合前の各成分の接触は、不活性ガス雰囲気下であつても良いし、オレフィン雰囲気下であつても良い。

オレフィンの重合温度は、好ましくは約20ないし約200℃、一層好ましくは約50ないし約180℃程度、圧力は常圧ないし約100 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは約2ないし約50 kg/cm<sup>2</sup>程度の加圧条件下で行うのが好ましい。重合は、固分式、半連続式、連続式の何れの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

本発明においては、とくに炭素数3以上のα-オレフィンの立体規則性重合に適用した場合に、立体規則性指数の高い重合体を高触媒効率で製造することができる。また、従来提案の同様な固体

ことができる。液相重合を行う場合は、ヘキサン、ヘプタン、灯油のような不活性溶媒を反応媒体としてもよいが、オレフィンそれ自身を反応媒体とすることもできる。触媒の使用量は、反応容積1ℓ当たり、(A)成分をチタン原子に換算して約0.0001ないし約1.0ミリモル、(B)成分を(A)成分中のチタン原子1モルに対し、(B)成分中の金属原子が約1ないし約2000モル、好ましくは約5ないし約500モルとなるように、また(C)成分を、(B)成分中の金属原子1モル当たり、(C)成分中のヘテロ原子換算で約0.001ないし約10モル、好ましくは約0.01ないし約2モル、とくに好ましくは約0.05ないし約1モルとなるようにするのが好ましい。

これらの各触媒成分(A)(B)(C)は重合時に三者を接触させても良いし、又重合前に接触させても良い。この重合前の接触に当つては、任

触媒成分を用いたオレフィン重合においては、多くの場合、水素の使用によつてメルトインデックスの大きい重合体を得ようとすると立体規則性が少なからず低下する傾向にあつたが、本発明を採用すれば、この傾向を低減させることも可能である。さらに高活性であることに關連して、単位固体触媒成分当りの重合体収量が、同一の立体規則性指数の重合体を得る水準において従来提案のものより優れているので、重合体中の触媒残渣、とくにヘロゲン含有量を低減させることができ、触媒除去操作の省略が可能であることは勿論のこと、成形に際し金属の発錆傾向を顯著に抑えることができる。

又従来の触媒系に比べ少ない水素等の分子量調節剤にて重合体のメルトインデックスを変える事ができるばかりでなく、驚くべき事に、この水素等の分子量調節剤の添加量を増やす事により、触

媒系の活性がむしろ向上する傾向を示すと言う特長をもつ。これは従来触媒系にはなかつたことであり、従来触媒系では高メルトインデックス重合体を得ようとした場合、水素等分子量調節剤添加量を増やす事により、オレフィンモノマーの分圧が低下し、その結果、重合系の活性が必然的に低下してしまつた訳であるが、本発明による触媒系ではこれ等の問題をも全く引き起こさず、むしろ活性は向上する方向となる。

又、従来触媒系では重合時間の経過に伴ない活性の低下が生じるが、本触媒系では、ほとんどそれも認められない為、例えば多段連続重合での使用において重合体製造量の大幅なアップにつながる。

次に実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

##### 〔固体触媒成分(A)の調製〕

150mlの四塩化チタンに懸濁させ、再度130℃で2時間の撹拌混合を行なつた。更に該反応物より反応固体物を伊通にて採取し十分な量の精製ヘキサンにて洗浄する事により固体触媒成分〔A〕を得た。該成分は原子換算でチタン2.3重量%、塩素64.0重量%、マグネシウム21.0重量%であつた。

##### 〔重合〕

内容積2Lのオートクレーブに精製ヘキサン750mlを装入し、窒素プロピレン雰囲気下トリエチルアルミニウム2.51mmol、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン0.126mmol及び前記触媒成分(A)をチタン原子換算で0.015mmol装入した。水素200mlを導入した後、70℃に昇温し、2時間重合を行つた。重合中の圧力は7kg/cm<sup>2</sup>Gに保つた。

重合終了後、生成重合体を含むスラリーを伊通

内容積2Lの高速撹拌装置(特殊機化工業製)を十分N<sub>2</sub>置換したのち、精製灯油700ml、市販MgCl<sub>2</sub>10g、エタノール24.2gおよび商品名エマゾール320(花王アトラス社製、ソルビタンジステアレート)3gを入れ、系を撹拌下に昇温し、120℃にて800rpmで30分撹拌した。高速撹拌下、内径5mmのテフロン製チューブを用いて、あらかじめ-10℃に冷却された精製灯油1Lを強り込んである2Lガラスフラスコ(撹拌機付)に移液した。生成固体物を伊通により採取し、ヘキサンで十分洗浄したのち拒体を得た。

該拒体7.5gを室温で150mlの四塩化チタン中に懸濁させた後120℃に撹拌下昇温した、昇温途中80℃でフタル酸ジイソブチル1.3mlを添加し該系を120℃に昇温した120℃2時間の撹拌混合の後、固体部を伊通により採取し、再び

し、白色粉末状重合体と液相部に分離した。乾燥後の白色粉末状重合体の収量は539.7gであり、沸とうn-ヘプタンによる抽出残率は97.7%、M.Iは1.0、その見掛け密度は0.46g/mlであつた。一方液相部の濃縮により溶媒可溶性重合体3.6gを得た。したがつて活性は36,200g-PP/mmol-Tiであり、トータルIIは96.9%であつた。

#### 実施例2

##### 〔固体触媒成分(A)の調製〕

無水塩化マグネシウム20g、フタル酸ジイソブチル8.0ml四塩化チタン3.3mlおよび撹拌助剤としてシリコン油(信越化学社製TSS-451、20cs)3.0mlを窒素雰囲気中直径15mmのステンレス鋼(SOS-32)製ボール2.8kgを収容した内容積800ml、内径100mmのステンレス鋼(SOS-32)製ボール容器に装入し、希

毎の加速度7Gで24時間接触させる。得られた共粉砕物15gを1, 2-ジクロロエタン150ml中に懸濁させ、80℃で2時間攪拌下に接触した後、固体部を伊通によつて採取し、洗液中に遊離の1, 2-ジクロロエタンが検出されなくなるまで精製ヘキサンで充分洗浄後乾燥し、触媒成分(A)を得る。該成分は原子換算でチタン3.2重量%、塩素60.0重量%、マグネシウム17.0重量%であつた。

#### 〔重合〕

内容積2Lのオートクレーブに精製ヘキサン750mlを装入し、窒素プロピレン雰囲気下トリエチルアルミニウム2.51mmol、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン0.25mmol及び前記触媒成分(A)をチタン原子換算で0.015mmol装入した。水素200mlを導入した後、70℃に昇温し、2時間重合を行つた。重合中の

内直径100mmのステンレス鋼(SUS-32)製ボールミル容器に装入し、衝撃の加速度7Gで24時間接触させる。得られた共粉砕物15gを四塩化チタン150ml中に懸濁させ、110℃で2時間攪拌下に接触した後、固体部を伊通によつて採取し、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで精製ヘキサンで充分洗浄後乾燥し、触媒成分(A)を得る。該成分は原子換算でチタン3.8重量%、塩素59.0重量%、マグネシウム16.0重量%であつた。

#### 〔重合〕

実施例2と同様な方法でプロピレン重合を行なつた。結果を表-1に示す。

#### 実施例4

##### 〔固体触媒成分(A)の調製〕

無水塩化マグネシウム4.76g(50mmol)、デカン25mlおよび2-エチルヘキシルアルコー

圧力は7kg/cm<sup>2</sup>に保つた。

重合終了後、生成重合体を含むスラリーを伊通し、白色粉末状重合体と液相部に分離した。乾燥後の白色粉末状重合体の収量は351.0gであり、沸とうローヘプタンによる抽出率は95.0%、M.Iは5.1、その見掛け密度は0.38g/mlであつた。一方液相部の乾燥により溶媒可溶性重合体6.7gを得た。したがつて活性は23.800g-PP/mmol-Tiであり、トータルIIは93.2%であつた。

#### 実施例3

##### 〔固体触媒成分(A)の調製〕

無水塩化マグネシウム20g、フタル酸ジイソブチル8.0mlおよび粉砕助剤としてシリコン油(信越化学社製TSS-451, 20cs)3.0mlを窒素雰囲気中直径15mmのステンレス鋼(SUS-32)製ボール2.8kgを収容した内容積800ml、

ル23.4ml(150mmol)を130℃で2時間加熱反応を行い均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸1.11g(7.5mmol)を添加し、130℃にて更に1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を該均一溶液に溶解させる。この操作して得られた均一溶液を直ちに冷却した後、-20℃に保持された四塩化チタン200ml(1.8mol)中に1時間に渡つて全量滴下装入する。装入終了後、この混合液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでジソブチルフタレート2.68ml(12.5mmol)を添加し、これより2時間同温度にて攪拌下保持する。2時間の反応終了後熱伊通にて固体部を採取し、この固体部を200mlのTiCl<sub>4</sub>にて再懸濁させた後、再び110℃で2時間、加熱反応を行う。反応終了後、再び熱伊通にて固体部を採取し、110℃デカン及びヘキサンにて、洗液中に遊離のチタン

化合物が抽出されなくなる迄充分洗浄する。以上の製造方法にて合成された固体Ti触媒成分(A)はヘキサンスラリーとして保存するが、このうち一部を触媒組成を調べる目的で乾燥する。この様にして得られた固体Ti触媒成分(A)の組成はチタン3.1重量%、塩素56.0重量%、マグネシウム17.0wt%およびジイソブチルフラレート20.9重量%であつた。

#### 〔重合〕

実施例2と同様な方法でプロピレン重合を行なつた。結果を表-1に示す。

実施例5、6、7、8、9

#### 〔固体触媒成分(A)の調製〕

実施例1に記載のフタル酸ジイソブチル1.3molを、フタル酸ジエチル1.0mol、フタル酸ジノブチル1.8mol、フタル酸モノエチル1.2mol、ノブチルマロン酸ジエチル1.4mol、iso-プロピル

記載の2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン添加量0.25mmolを0.50mmolに変え、又実施例13、14、15については0.84mmolに変えた以外は実施例2に記載の方法によりプロピレン重合を行なつた。結果を表-1に示した。

#### 比較例1

#### 〔固体触媒成分(A)の調製〕

実施例1に記載の方法にて、調製した担体を用い特開昭56-135103、実施例14に記載の方法にてTi含有触媒成分を調製した。即ち本出願実施例1に記載のフタル酸ジイソブチル1.3molを安息香酸エチル1.83molに変え、更に、四塩化チタンとの無触反応温度120℃及び130℃を100℃及び110℃に変えた以外は本出願実施例1に記載の方法に従がい固体触媒成分(A)を調製した。

#### 〔重合〕

マロン酸ジエチル1.3molに変えた以外は実施例1に記載の方法を用い固体触媒成分(A)を調製した。

#### 〔重合〕

実施例2に記載の方法を用いプロピレン重合を行なつた。結果を表-1に示した。

実施例10、11、12、13、14、15

#### 〔固体触媒成分(A)の調製〕

実施例2に記載のフタル酸ジイソブチル8.0molを、マレイン酸ジノブチル6.9mol、イタコン酸ジノブチル5.3mol、2-アリルマロン酸ジエチル5.9mol、イソブチルメタクリレート6.7mol、ジフェニルカーボネート6.3mol、ピバリン酸エチル5.5molに変えた以外は実施例2に記載の方法に依り、固体触媒成分(A)を調製した。

#### 〔重合〕

実施例10、11、12については実施例2に

実施例13と同様な方法にてプロピレン重合を行なつた。結果を表-1に示した。

#### 比較例2

#### 〔固体触媒成分(A)の調製〕

実施例2に記載のフタル酸ジイソブチル8.0molを安息香酸エチル6.0molに変えた以外は実施例2に記載の方法に依り固体触媒成分(A)を調製した。

#### 〔重合〕

実施例2と同様な方法に依りプロピレン重合を行なつた。結果を表-1に示した。

実施例16、17、18、19

実施例1に於いて、重合時添加する2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン0.126mmolを、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、0.837mmol及びビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン)セ

バケート 0.837 mmol、N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 0.802 mmol 及び N-ジエチルアルミニウム-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 0.837 mmol に変え、た以外は実施例 1 と同様な方法にてプロピレン重合を行なつた。結果を表-1 に示した。

実施例 20

〔固体触媒成分 (A) の処理〕

十分 N<sub>2</sub> 置換された 400 ml の攪拌機付反応器に精製ヘキサン 200 ml、トリエチルアルミニウム 120 mmol、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 60 mmol 及び実施例 1 に示した固体触媒成分 (A) を Ti 原子換算で 3 mmol 添加し、室温にて 1 時間攪拌混合した。上記固体触媒成分 (A) を含むヘキサンスラリー液を伊通する事により液層部を除去した後、更にヘキサン 300 ml を添加し、固体物質をヘキサン中に十分懸濁させ

た後、再度伊通にて、液層部を除去した。この様にして固体触媒成分 (A) の処理物を得た。

〔プロピレン重合〕

内容積 2 L のオートクレーブに精製ヘキサン 750 ml を装入し、室温プロピレン雰囲気下、トリエチルアルミニウム 0.75 mmol 及び前記触媒成分 (A) の処理物をチタン原子換算で 0.015 mmol 装入した。水素 200 ml を導入した後 70℃ に昇温し、2 時間のプロピレン重合を行なつた。重合中の圧力は 7 kg/cm<sup>2</sup> G に保つた。結果を表-1 に示した。

実施例 番号	固 体 触 媒 成 分	重合 条 件		Al N化合物 モル比		
		エステル	N含有化合物 (C1)			
			Ti		Cl	Mg
1	ブチルジイソブチル	2.3	6.4	2.1	2, 2, 6, 6-テトラメチル ピペリジン	20
3	"	3.8	5.9	1.6	"	10
2	"	3.2	5.0	1.7	"	10
4	"	2.4	6.3	2.0	"	10
5	ブチルジエチル	4.0	6.1	1.6	"	10
6	ブチルジイソヘプチル	2.1	6.5	2.0	"	10
7	ブチルジモノエチル	2.8	6.0	1.9	"	10
8	n-ブチルマロン酸ジエチル	2.6	6.4	2.0	"	10
9	iso-ブチルマロン酸ジエチル	3.0	6.1	1.9	"	10
10	マレイン酸ジノブチル	1.9	5.8	2.1	"	5
11	イタコン酸ジノブチル	4.1	6.3	2.0	"	5
12	2-アクリルマロン酸ジエチル	1.8	5.9	2.0	"	5
13	エチルメタクリレート	2.8	5.8	2.0	"	3
14	ジフエニルカーボネート	2.0	6.3	1.9	"	3
15	ピペリン酸エチル	2.4	6.3	1.9	"	3
比較例1	安息香酸エチル	4.3	5.9	1.8	"	3
比較例2	"	2.9	6.5	2.0	"	10
16	ブチルジイソブチル	2.3	6.4	2.1	4-ベンゾイルオキサジ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリ ジン	3
17	"	2.3	6.4	2.1	(2, 2, 6, 6-テトラメチ ル-4-ピペリジン)セバク レート	3
19	"	2.3	6.4	2.1	N-ジエチルアルミニウム 2, 2, 6, 6-テトラメチル ピペリジン	5
18	"	2.3	6.4	2.1	N-メチル-2, 2, 6, 6-テ トラメチルピペリジン	3
20	"	2.3	6.4	2.1	2, 2, 6, 6-テトラメチルピ ペリジン	1

実施例 番号	重 合 結 果					MI
	バウダー収量 (%)	ヘキサン可溶 重合体量 (%)	沸騰ヘキサン 抽出率 (%)	活性 $\frac{\eta_{sp}}{c}$ mmol-T <sup>-1</sup>	重合体 の $\eta$ (%)	
1	539.7	4.0	97.7	36200	96.9	1.0
3	351.0	6.1	96.0	23800	94.4	5.3
2	378.3	5.6	96.9	25600	95.5	3.4
4	329.3	4.9	97.3	22300	95.9	3.6
5	302.3	2.3	97.6	20200	96.9	3.8
6	394.6	4.9	97.5	26600	96.3	4.7
7	140.3	1.2	97.4	9400	96.6	8.8
8	285.5	3.9	96.5	19300	95.2	5.4
9	209.4	2.3	96.0	14100	95.0	7.3
10	148.3	1.8	95.8	10000	94.7	9.3
11	167.3	4.1	95.9	11400	93.6	7.8
12	212.2	1.5	97.6	14200	96.9	4.3
13	137.0	2.9	94.9	9300	92.9	5.6
14	167.3	4.7	94.2	11500	91.6	6.3
15	162.6	4.9	95.0	11200	92.2	5.1
比較例1	365.6	61.0	81.8	28400	70.1	7.7
比較例2	433.7	—*	—*	28900	59.7	11.0
16	166.6	4.7	94.3	11400	91.7	16.5
17	174.5	4.9	94.5	12000	91.9	18.3
19	167.5	4.6	95.3	11500	92.7	11.3
18	197.1	5.5	94.2	13600	91.6	7.8
20	475.0	5.8	95.7	32100	94.6	1.2

\* 全重合体を溶解し、これを全量乾燥した。

\*\* プロピレン重合時には添加せず。

昭 62. 9. 14 発行

手 続 補 正 書

昭和 62 年 5 月 27 日

特許庁長官 黒 田 明 雄 殿

特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

昭和 57 年特許願第 19679 号 (特開昭  
58-138706 号, 昭和 58 年 8 月 17 日  
発行 公開特許公報 58-1388 号掲載) につ  
いては特許法第 17 条の 2 の規定による補正があっ  
たので下記のとおり掲載する。 3 ( 3 )

Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号
C08F 10/00 4/02 4/64	101	8319-4]

1. 事件の表示

昭和 57 年特許願第 19679 号

2. 発明の名称

オレフィンの重合法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 (588) 三井石油化学工業株式会社

4. 代 理 人 〒107

住 所 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 15 号  
日 本 自 然 中 会 館

氏 名 (6078) 弁護士 小田島 平 吉 (ほか 1 名)

電 話 585-2256

5. 補正命令の日付 (自 発)

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

別紙の通り。

(別 紙)

(1). 明細書第 29 頁 4 行に、「炭素数 3 又は

4 の」

とあるを、

「炭素数 2 又は 3 の」

と訂正する。